

# BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-151046

(P2000-151046A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 K 1/03	6 3 0	H 0 5 K 1/03	6 3 0 E 4 F 0 0 6
	6 1 0		6 1 0 N 4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 J 0 4 3
			J
27/34		27/34	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-314186

(22) 出願日 平成10年11月5日 (1998.11.5)

(71) 出願人 000108410

ソニーケミカル株式会社

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

(72) 発明者 高橋 敏

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

(72) 発明者 波木 秀次

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

(74) 代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

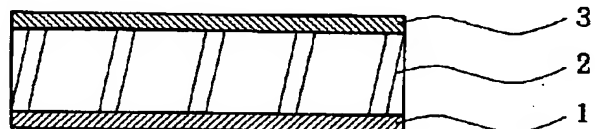
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム及びフレキシブル基板

(57) 【要約】

【課題】 フレキシブル基板に適したポリイミドフィルムと、その上にドライプロセスにより形成される金属薄膜との間の密着性を向上させ、同時に熱履歴の内容によらずカールの発生を抑制する。

【解決手段】 導体層上に絶縁層が配設されてなるフレキシブル基板の当該絶縁層を構成するためのポリイミドフィルムを、第1ポリイミド層1、第2ポリイミド層2及び第3ポリイミド層3の3層構造とし、第2ポリイミド層2として導体と略同一の熱線膨張係数を有するものを使用し、導体層に接する側に配設する第1ポリイミド層1をスルホン基含有ポリイミドから構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導体層上に絶縁層が配設されてなるフレキシブル基板の当該絶縁層を構成するためのポリイミドフィルムであって、第 1 ポリイミド層、第 2 ポリイミド層及び第 3 ポリイミド層の 3 層構造を有し、それらの中央に位置する第 2 ポリイミド層は導体層と略同一の熱線膨張係数を有し、導体層に接する側に配設される第 1 ポリイミド層がスルホン基含有ポリイミドから構成されているポリイミドフィルム。

【請求項 2】 第 3 ポリイミド層がスルホン基含有ポリイミドから構成されている請求項 1 記載のポリイミドフィルム。

【請求項 3】 第 2 ポリイミド層の熱線膨張係数が、 $10 \times 10^{-6} / K \sim 25 \times 10^{-6} / K$  である請求項 1 又は 2 記載のポリイミドフィルム。

【請求項 4】 第 1 ポリイミド層と第 3 ポリイミド層との熱線膨張係数の差の絶対値が、 $3 \times 10^{-6} / K$  以内である請求項 1 又は 2 記載のポリイミドフィルム。

【請求項 5】 スルホン基含有ポリイミドが、酸二無水物とジアミンとから誘導されたものであり、酸二無水物及びジアミンの少なくともいずれか一方にスルホン基が存在する請求項 1 又は 2 記載のポリイミドフィルム。

【請求項 6】 酸二無水物及びジアミンの双方にスルホン基が存在する請求項 5 記載のポリイミドフィルム。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載のポリイミドフィルムの第 1 ポリイミド層側表面に、ドライプロセスにより形成された金属薄膜と、その金属薄膜上に形成された電解メッキ金属層とからなる導体層が設けられていることを特徴とするフレキシブル基板。

【請求項 8】 請求項 2～6 のいずれかに記載のポリイミドフィルムの第 1 ポリイミド層側表面及び第 3 ポリイミド層側表面に、導電層が設けられているフレキシブル基板。

【請求項 9】 金属薄膜がスパッタプロセスにより形成された Ni-Cu 薄膜／銅薄膜の 2 層構造を有する請求項 7 又は 8 記載のフレキシブル基板。

【請求項 10】 電解メッキ金属層が、電解銅メッキ層である請求項 9 記載のフレキシブル基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フレキシブル基板の絶縁ベースとして有用なポリイミドフィルム及びそれを用いたフレキシブル基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フレキシブル基板の一般的な作製方法としては、絶縁層であるポリイミドフィルム上に、ウェットプロセスにより金属メッキ層を導体層として形成する方法が挙げられる。ここで、ポリイミドフィルムは、酸二無水物とジアミン（ピロメリット酸二無水物／ジアミノジフェニルエーテル、ジフェニルテトラカルボン酸二

無水物／パラフェニレンジアミン等）とから誘導された単層構造の市販品が広く使用されている。

【0003】ところで、単層構造の市販のポリイミドフィルムは、そのままでは金属メッキ層との密着性が十分でないので、金属メッキ層の形成に先だって水酸化カリウム水溶液やヒドラジン水溶液等の強アルカリ性水溶液で表面処理が施されている。しかしながら、一定の表面状態になるように表面処理を制御することは非常に難しく、しかも有害ガスの発生や大量の排水を処理する必要があり、ハイコストな環境汚染対策が必要となっている。

【0004】そこで、単層構造の市販のポリイミドフィルムの表面処理を、比較的制御の容易なドライプロセス（例えば、グロー放電処理、プラズマ放電処理、イオンビーム照射処理、プラズマ励起反応性イオン照射等）により行い、引き続きスパッタ法等のドライプロセスにより金属薄膜をポリイミドフィルム上に形成し、更にその上にウェットプロセス（電解メッキ法）により電解メッキ金属層を形成することが試みられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリイミドフィルムの表面処理をドライプロセスにより行った場合において、単層構造の市販のポリイミドフィルムのドライプロセス処理表面と金属薄膜との密着性が十分でないという問題があった。

【0006】また、作製したフレキシブル基板がカールしてしまい、部品実装に支障をきたす場合があった。

【0007】本発明は、以上の従来の技術の問題点を解決しようとするものであり、フレキシブル基板に適したポリイミドフィルムと、その上にドライプロセスにより形成される金属薄膜との間の密着性を向上させ、且つカールの発生を抑制することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ポリイミドフィルムを 3 層構造とし、それらの中央のポリイミド層として、ポリイミドフィルム上に形成する導体層の熱線膨張係数とほぼ同等の熱線膨張係数を有するものを使用することにより、通常のフレキシブル基板製造工程における熱履歴の内容によらずフレキシブル基板のカール発生を抑制することができ、しかも金属薄膜に接する側のポリイミド層をスルホン基含有ポリイミドから構成することにより、ポリイミドフィルムと金属薄膜との間の密着性を向上させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明は、導体層上に絶縁層が配設されてなるフレキシブル基板の当該絶縁層を構成するためのポリイミドフィルムであって、第 1 ポリイミド層、第 2 ポリイミド層及び第 3 ポリイミド層の 3 層構造を有し、それらの中央に位置する第 2 ポリイミド層は導体層と略同一の熱線膨張係数を有し、導体層に接する側に配

設される第1ポリイミド層がスルホン基含有ポリイミドから構成されているポリイミドフィルムを提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明のポリイミドフィルムは、導体層上に絶縁層が配設されてなるフレキシブル基板の当該絶縁層を構成するためのポリイミドフィルムであって、図1に示すように、第1ポリイミド層1、第2ポリイミド層2及び第3ポリイミド層3の3層構造を有する。

【0012】本発明においては、第1ポリイミド層1と第3ポリイミド層3とに挟持されている中央の第2ポリイミド層2として、導体層と略同一の熱線膨張係数を有するものを使用する。これにより、通常の熱履歴（常温保存、はんだディップ処理等）の内容によらずフレキシブル基板のカール発生を抑制することができる。

【0013】第2ポリイミド層2の熱線膨張係数は、フレキシブル基板に一般的に用いられている導体の熱線膨張係数が表1に示される数値である点に鑑みて、好ましくは $(10 \sim 25) \times 10^{-6} / K$ 、より好ましくは $(18 \sim 23) \times 10^{-6} / K$ に調整することが好ましい。

【0014】また、第1ポリイミド層1及び第3ポリイミド層3の熱線膨張係数は、カールを抑制する効果の点から、両者の差の絶対値が $3 \times 10^{-6} / K$ 以内であることが好ましい。勿論同一であってもよいし、また、第2ポリイミド層2とほぼ同一であってもいっように差し支えない。

【0015】

【表1】

材質	熱線膨張係数 ( $\times 10^{-6} / K$ )	
	文献値	実測値
銅箔	16~20	18~19
SUS304箔	16~17	17~18
SUS430箔	10~11	—
アルミニウム箔	22~25	22~23
ベリリウム銅箔	17~18	—
リン青銅箔	17~18	—

【0016】また、本発明のポリイミドフィルムにおいては、導体層に接する側の第1ポリイミド層1は、スルホン基含有ポリイミドから構成する。スルホン基の存在により、それと金属薄膜との間の密着性を向上させることができる。しかも通常の熱履歴によっても安定した密着性を確保することができる。

【0017】なお、第3ポリイミド層3もスルホン基含有ポリイミドから構成した場合には、その熱線膨張係数を第1ポリイミド層1の熱線膨張係数と容易に略同一にすることができ、しかも第3ポリイミド層3上にも良好な密着性で金属薄膜を形成することができるので、両面フレキシブル基板を製造する上で好ましい。

【0018】ここで、スルホン基含有ポリイミドとしては、酸二無水物とジアミンとから誘導されたものを好ましく使用することができ、そのスルホン基は酸二無水物及びジアミンの少なくともいずれか一方に予め存在するスルホン基に由来する。特に、酸二無水物及びジアミンの双方にスルホン基が存在する場合に得られるスルホン基含有ポリイミドを好ましく使用することができる。

【0019】酸二無水物の例としては、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)が好ましく挙げられる。

【0020】ジアミンの例としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DPE)、パラフェニレンジアミン(PDA)、4,4'-ジアミノベンズアニリド(DABA)、4,4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン(BAPS)が好ましく挙げられる。

【0021】第1ポリイミド層1、第2ポリイミド層2及び第3ポリイミド層3の層厚に関し、第2ポリイミド層2の厚みは、第1ポリイミド層1及び第3ポリイミド層3よりも厚いことが好ましい。具体的には、第2ポリイミド層の厚みは、薄すぎると熱線膨張係数を $(10 \sim 25) \times 10^{-6} / K$ の範囲に収めることが困難となり、厚すぎるとポリイミドフィルム自体が硬くなり、所定の大きさのロール巻きができなくなるので、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ とする。また、第1ポリイミド層1と第3ポリイミド層3の厚みは、薄すぎると成膜しにくくなり、厚すぎると第2ポリイミド層2の熱線膨張係数に依存させているポリイミドフィルム全体の熱線膨張係数と導体の熱線膨張係数と差が大きくなる可能性があるもので、好ましくは $1 \sim 10 \mu m$ とする。

【0022】図1に示すような本発明のポリイミドフィルムは、その片面に、又は第3ポリイミド層3もスルホン基含有ポリイミドから構成した場合にはその両面に、ドライプロセスにより形成された金属薄膜とその金属薄膜上に形成された電解メッキ金属層とからなる導体層を設けることにより、それぞれ片面又は両面フレキシブル基板となる。

【0023】このフレキシブル基板は、スルホン基含有ポリイミド層（第1ポリイミド層のみ、又は第1ポリイミド層と第3ポリイミド層との両層）が表面に存在し、内部に導体層と略同一の熱線膨張係数のポリイミド層（第2ポリイミド層）を有する本発明のポリイミドフィルムを使用しているため、ドライプロセスにより形成される金属薄膜の密着性は通常の熱履歴に対しても良好なものとなる。しかも、ポリイミドフィルム全体の熱線膨張係数を実質的に規定する第2ポリイミド層の熱線膨張

係数が導体層のそれとほぼ同一であるので、常温及び部品実装温度におけるカールの発生を大きく抑制することができる。

【0024】金属薄膜はドライプロセスにより形成されるが、ドライプロセスとしては一般的な物理蒸着法（例えば、真空蒸着プロセス、イオンプレーティングプロセス、スパッタプロセス等）を利用することができる。

【0025】金属薄膜としては、Ni、Co、Cr、Zr、Pd、Cuあるいはこれらの合金の薄膜が好ましい。特に、耐金メッキ性や耐スズメッキ性等を考慮すると、スパッタプロセスにより形成されるNi-Cu薄膜（50～500Å厚）／銅薄膜（100～2000Å厚）の2層構造薄膜が好ましい。

【0026】電解メッキ金属層としては、5～50μm厚の電解銅メッキ層が好ましい。電解銅メッキ層の形成は、適宜選択することができ、例えば電流密度0.2～10A/dm<sup>2</sup>の硫酸銅浴メッキにより形成することができる。

【0027】なお、金属薄膜の形成に先だって、ポリイミドフィルムの表面に対し、グロー放電処理やプラズマ放電処理（酸化窒素ガス、酸素、アルゴン等のガス又は混合ガス雰囲気）、紫外線照射処理等の表面改質処理を施すことが、密着性を向上させる点から好ましい。

【0028】以下に、本発明のポリイミドフィルムの製造例を説明する。

【0029】まず、第1ポリイミド層形成用ポリアミック酸ワニス（例えば、ステンレススチールドラムもしくはベルト、耐熱性樹脂剥離シート、金属箔等）上にTダイ等により塗工し、揮発分（溶剤や縮合により生ずる水等）含有量が7～50重量%の範囲内に収まるように約80～140℃で乾燥して、第1ポリイミド層形成用ポリアミック酸フィルムを作製する。

【0030】ここで、揮発分含有量が7重量%未満であると、過度にイミド化が進行していることを意味し、第2ポリイミド層との密着性が不十分になるおそれがあり、50重量%を超えると、最終的なイミド化時に発泡し、所望の性能のポリイミドフィルムが得られないおそれがある。

【0031】次に、第1ポリイミド層形成用ポリアミック酸フィルム上に、第2ポリイミド層形成用ポリアミック酸ワニスを同様に塗工し、揮発分含有量が7～50重量%の範囲内に収まるように約80～140℃で乾燥して、第2ポリイミド層形成用ポリアミック酸フィルムを作製する。

【0032】次に、第2ポリイミド層形成用ポリアミック酸フィルム上に、第3ポリイミド層形成用ポリアミック酸ワニスを同様に塗工し、揮発分含有量が7～50重量%の範囲内に収まるように約80～140℃で乾燥して、第3ポリイミド層形成用ポリアミック酸フィルムを作製する。これにより、3層構造のポリアミック酸フ

ィルムが得られる。

【0033】次に、得られた3層構造のポリアミック酸フィルムを、剥離ベースから剥離し、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、230～350℃で完全イミド化することにより本発明のポリイミドフィルムが得られる。

【0034】なお、剥離ベースとして金属箔を用いた場合には、金属箔から3層構造のポリアミック酸フィルムを剥離する前に完全イミド化し、金属箔をエッチング除去することによりポリイミドフィルムが得られる。

【0035】本発明のポリイミドフィルムを用いて片面フレキシブル基板の製造例を以下に説明する。

【0036】まず、ポリイミドフィルムの表面に、ドライプロセス（真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法等）により金属薄膜を形成する。

【0037】なお、この金属薄膜の形成に先だって、ポリイミドフィルム表面に表面改質処理（グロー放電、プラズマ放電処理等）を予め施すことが好ましい。

【0038】次に、形成された金属薄膜上に電解メッキ金属層を形成する。これにより、片面フレキシブル基板が得られる。以上の同様の操作を、ポリイミドフィルム裏面に繰り返すことにより、両面フレキシブル基板が得られる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明する。

【0040】参考例A1

（スルホン基を有する酸二無水物を使用したポリアミック酸ワニスの調製）ジャケット付きの60リットルの反応釜に、パラフェニレンジアミン（PDA、三井化学社製）0.433kg（4.00モル）と、4,4'-ジアニソジフェニルエーテル（DPE、和歌山精化社製）0.801kg（4.00モル）とを、窒素ガス雰囲気下で溶剤N-メチルピロリドン（NMP、三菱化学社製）約35.3kgに溶解した。その後、25℃において、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（DSDA、新日本理化社製）2.690kg（8.08モル）を徐々に加えながら、3時間反応させた。これにより、固形分約10%、粘度20Pa・S（25℃）のポリアミック酸ワニスを調製した。

【0041】得られたポリアミック酸ワニスを銅箔の上に塗布し、80～160℃の連続炉で溶剤を飛散させた後、雰囲気温度を230～350℃まで昇温し、350℃で30分間処理してイミド化した。そして銅箔を塩化第2鉄溶液でエッチング除去することにより25μm厚の単層ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの熱線膨張係数（使用測定装置：サーマルメカニカルアナライザー（TMA/SCC150CU、SII社製（引張法：使用荷重2.5g～5g））は36×10<sup>-6</sup>/Kであった。

【0042】参考例A2

（スルホン基を有するジアミンを使用したポリアミック

酸ワニスの調製 参考例 A1 と同様に、4, 4'-ビス (p-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン (BAPS、和歌山精化社製) 3.460 kg (8.00 モル) を、窒素ガス雰囲気下で溶剤 N-メチルピロリドン (NMP、三菱化学社製) 約 54.5 kg に溶解した。その後、25℃において、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA、ダイセル化学社製) 2.603 kg (8.08 モル) を徐々に加えながら、3 時間反応させた。これにより、固形分約 10%、粘度 15 Pa・S (25℃) のポリアミック酸ワニスを調製した。

【0043】得られたポリアミック酸ワニスを参考例 A1 と同様に処理することにより、単層ポリイミドフィルムを得た (熱線膨張係数:  $4.3 \times 10^{-6} / K$ )。

【0044】参考例 A3

(スルホン基を有する酸無水物とスルホン基を有するジアミンとを使用したポリアミック酸ワニスの調製) 参考例 A1 と同様に、4, 4'-ビス (p-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン (BAPS、和歌山精化社製) 3.460 kg (8.00 モル) を、窒素ガス雰囲気下で溶剤 N-メチルピロリドン (NMP、三菱化学社製) 約 55.3 kg に溶解した。その後、25℃において、3, 3'-4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA、新日本理化社製) 2.690 kg (8.08 モル) を徐々に加えながら、3 時間反応させた。これにより、固形分約 10%、粘度 12 Pa・S (25℃) のポリアミック酸ワニスを調製した。

【0045】得られたポリアミック酸ワニスを参考例 A1 と同様に処理することにより、単層ポリイミドフィルムを得た (熱線膨張係数:  $5.3 \times 10^{-6} / K$ )。

【0046】参考例 B1~B6

(熱線膨張係数の異なるポリイミドフィルムを作製する

ためのポリアミック酸ワニスの調製) ジャケット付きの 60 リットルの反応釜に、表 2 に示す一種又は二種のジアミン (合計 10.0 モル) を、窒素ガス雰囲気下で溶剤 N-メチルピロリドン (NMP、三菱化学社製) 約 46 kg に溶解した。その後、50℃において、表 2 の酸二無水物 (10.1 モル) を徐々に加えながら、3 時間反応させた。これにより、固形分約 10% で表 2 の粘度のポリアミック酸ワニスを調製した。

【0047】得られたポリアミック酸ワニスを銅箔の上に塗布し、80~160℃の連続炉で溶剤を飛散させた後、雰囲気温度を 230~350℃まで昇温し、350℃で 30 分間処理してイミド化した。そして銅箔を塩化第 2 鉄溶液でエッチング除去することにより、表 2 の熱線膨張係数を示す 25 μm 厚の単層ポリイミドフィルムを得た。

【0048】なお、表 2 中において使用した酸二無水物及びジアミンの略称は以下の通りである。

【0049】酸二無水物

PMDA: ピロメリット酸二無水物

BPDA: 3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

BTDA: 3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

DSDA: 3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

ジアミン

DPE: 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

PDA: パラフェニレンジアミン

DABA: 4, 4'-ジアミノベンズアニリド

【0050】

【表 2】

参考例	酸二無水物	ジアミン		モル比 (a)／(b)	粘度 Pa・S	熱線膨張係数 ×10 <sup>-6</sup> /K
		(a)	(b)			
B 1	BPDA	DPE	DABA	20／80	2 0	1 8
B 2	BPDA	DPE	—	100／0	1 8	3 5
B 3	PMDA	DPE	PDA	50／50	1 5	2 0
B 4	PMDA	DPE	PDA	70／30	2 4	2 4
B 5	DSDA	DPE	PDA	90／10	2 0	3 9
B 6	DSDA	DPE	—	100／0	1 6	5 0

【0051】実験例 1~10

(3 層構造のポリイミドフィルムの作製) 鏡面仕上げのステンレススチール製ベルト (幅 300 mm) 上に、表 3 又は表 4 に示すポリアミック酸ワニスをを使用して第 1 ポリイミド層となるポリアミック酸膜 (残存揮発分含有量約 25%~35%) を形成した。

【0052】次に、このポリアミック酸膜上に、第 2 ポリイミド層となるポリアミック酸膜残存揮発分含有量約

25%~35%) を形成し、更に、第 3 ポリイミド層となるポリアミック酸膜 (残存揮発分含有量約 25%~35%) を形成した。得られた 3 層構造のポリアミック酸フィルムをベルトから剥離したところ、3 層合わせての残存揮発分含有量は約 25%~約 35% であった (詳細は表 3 及び表 4 参照)。また、発泡等の欠陥も観察されなかった。

【0053】この 3 層構造のポリアミック酸フィルム

を、170℃から350℃の窒素雰囲気連続炉中で加熱し、更に350℃で30分間イミド化し、3層構造のポリイミドフィルムを得た。

【0054】なお、実験例10として、ポリイミドフィルムとして市販の単層のポリイミドフィルム（カプトン100H、デュボン社製）を使用した。

【0055】実験例11～20

（フレキシブル基板の作製）得られた実験例1～10のポリイミドフィルムの表面に対し、プラズマドライクリーナー装置（PX-1000、March社製）を使用し、真空度80mm Torr、高周波出力120Wという条件で発生させたアルゴンプラズマを照射することにより表面処理を行った。次いで、その処理表面に、DCマグネトロンスパッタ法を適用して、Ni-Cu合金（50%/50%）ターゲットから150Å厚のNi/Cu合金薄膜を形成した。更に、Cuターゲットから厚さ約1000ÅのCu薄膜を形成させた。必要に応じて、同様な手法によりポリイミドフィルム裏面に同様の金属薄膜を形成した。

【0056】次に、形成した金属薄膜を電極として、電解銅メッキ法により厚さ18μmのCuメッキ層を厚づけして導体層を形成した。これにより片面もしくは両面フレキシブル基板を得た。

【0057】（評価）実験例1～10のポリイミドフィルムについて、「熱線膨張係数」及び「カール」を以下

に説明するように測定した。また、実験例11～20のフレキシブル基板について、「熱線膨張係数」及び「カール」に加えて、ポリイミドフィルムと導体層との間の「接着強度」を以下に説明するように測定した。得られた結果を表5及び表6に示す。

【0058】熱線膨張係数の測定

参考例A1と同様に、熱線膨張係数測定装置（サーマルメカニカルアナライザー（TMA/SCC150CU、SII社製））を用いて、引張法（使用荷重2.5g～5g）により測定した。

【0059】カールの測定

ポリイミドフィルム及びフレキシブル基板を10cm四方の大きさに切り出し、下に凸の状態では水平板上に載せたときの四隅の高さの平均から曲率半径を算出した。実用的には曲率半径が200mm以上であることが望まれる。

【0060】接着強度の測定

導体層上に、液状レジスト（RX-20、東京応化工業社製）を塗布し、乾燥/露光/現像し、塩化第2鉄水溶液でエッチングして導体パターンを作成し、JIS C 6471に従って90度剥離を行ったときの接着強度を測定した。

【0061】

【表3】

	実験例				
	1	2	3	4	5
第1 ポリイミド層					
ポリアミック酸ワニス	A 1	A 2	A 3	A 1	A 3
目標膜厚 (μm)	2	2	2	2	2
熱線膨張係数(×10 <sup>-6</sup> /K)	3.6	4.3	5.3	3.6	5.3
第2 ポリイミド層					
ポリアミック酸ワニス	B 1	B 1	B 1	B 3	B 4
目標膜厚 (μm)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.5
熱線膨張係数(×10 <sup>-6</sup> /K)	1.8	1.8	1.8	2.0	2.4
第3 ポリイミド層					
ポリアミック酸ワニス	A 1	A 2	A 3	B 2	B 6
目標膜厚 (μm)	2	2	2	2	2
熱線膨張係数(×10 <sup>-6</sup> /K)	3.6	4.3	5.3	3.5	5.0
残存揮発分含有量 (%)	25.8	30.0	27.6	31.5	34.0

【表4】

【0062】

	実験例				
	6	7	8	9	10
第1 ポリイミド層					
ポリアミック酸ワニス	A 1	A 1	A 1	B 5	—
目標膜厚 (μm)	2	2	2	2	—
熱線膨張係数(×10 <sup>-6</sup> /K)	3.6	3.6	3.6	3.6	—
第2 ポリイミド層					

ポリアミック酸ワニス	B 1	B 1	B 1	B 1	—
目標膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	2 5	2 2	2 2	2 2	—
熱線膨張係数( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )	1 8	1 8	1 8	1 8	—
第3ポリイミド層					
ポリアミック酸ワニス	B 4	B 4	A 3	B 5	—
目標膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	2	2	2	2	—
熱線膨張係数( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )	3 9	2 4	5 3	3 6	—
残存揮発分含有量 (%)	32.4	25.0	24.5	20.0	—

【0063】

【表5】

ポリイミドフィルム 実験例No.	熱線膨張係数 ( $\times 10^{-6}/\text{K}$ )	カール (曲率半径mm)	実測厚 ( $\mu\text{m}$ )
1	1 9	無し ( $\infty$ )	2 6
2	2 2	無し ( $\infty$ )	2 5
3	2 4	無し ( $\infty$ )	2 6
4	2 3	無し ( $\infty$ )	2 6
5	2 9	有り (500<)	2 7
6	2 1	有り (500<)	2 7
7	2 1	有り (<10)	2 6
8	2 0	有り (<10)	2 6
9	2 1	無し ( $\infty$ )	2 6
10	2 2	無し ( $\infty$ )	2 6

【0064】

【表6】

フレキシブル基板 実験例No.	ポリイミドフィルム 実験例No.	導体層 形成面	カール (曲率半径mm)	接着強度 kgf/cm
1 1	1	両面	無し ( $\infty$ )	1. 8 5
1 2	2	両面	無し ( $\infty$ )	2. 0 0
1 3	3	両面	無し ( $\infty$ )	1. 7 0
1 4	4	片面	無し ( $\infty$ )	1. 8 0
1 5	5	両面	無し ( $\infty$ )	1. 6 5
1 6	6	片面	無し ( $\infty$ )	1. 9 0
1 7	7	(カール大のため均一な導体層形成不可)		
1 8	8	(カール大のため均一な導体層形成不可)		
1 9	9	両面	無し ( $\infty$ )	0. 2 0
2 0	10	片面	有り (<200)	0. 1 0

【0065】以上の実験結果から、第1ポリイミド層、第2ポリイミド層及び第3ポリイミド層の3層構造を有するポリイミドフィルムにおいて、それらの中央の第2ポリイミド層として導体層と略同一の熱線膨張係数を有するものを使用し、且つ導体層に接する側に配設する第1ポリイミド層をスルホン基含有ポリイミドから構成すると、その上にドライプロセスにより金属薄膜を良好な接着強度で、カールの発生を大きく抑制しつつ形成することができる。

【0066】また、第3ポリイミド層もスルホン基含有ポリイミドから構成すると、第1ポリイミド層上にだけでなく、第3ポリイミド層上にもドライプロセスにより金属薄膜を良好な接着強度で、カールの発生を大きく抑

制しつつ形成することができ、よって良好な特性の両面フレキシブル基板を製造することができる。

【0067】また、実験例17及び18の結果から、第1ポリイミド層と第3ポリイミド層との間の熱線膨張係数の差が比較的大きくなると、カール発生し易くなることがわかる。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、フレキシブル基板に適したポリイミドフィルムとその上にドライプロセスにより形成される金属薄膜との間の密着性を向上させ、同時に熱履歴の内容によらずカールの発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のポリイミドフィルムの断面図である。

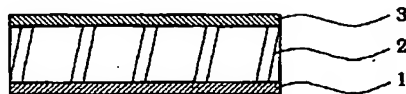
2 第 2 ポリイミド層

【符号の説明】

3 第 3 ポリイミド層

1 第 1 ポリイミド層

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

C 0 8 J 7/04

C F G

C 0 8 J 7/04

C F G E

// C 0 8 L 79:08

F ターム (参考) 4F006 AA39 AB73 BA01 BA06 DA01

4F100 ABO1E AB16E AB17E AK49A

AK49B AK49C AK55A AK55C

AR00D BA03 BA04 BA06

BA07 BA10A BA10C BA10D

BA10E BA16 BA26 EH66E

EH71E EJ531 GB43 JA02A

JA02B JA02C JA02D JG01D

JG01E JK06 JL04 JL11

JM02E YY00B

4J043 PA04 PA19 QB15 QB26 QB31

RA35 SA06 SB03 TA22 TB01

UA121 UA122 UA131 UA132

UA632 UA652 UA662 UA672

UB121 UB131 UB152 UB221

UB301 UB302 UB402 VA011

VA021 VA022 VA031 VA041

VA062 ZA31 ZA35 ZB50